

Full Text

ACCESSION NUMBER: 77:87869 CA  
 TITLE: Nonanal by oxo synthesis  
 INVENTOR(S): Nienburg, Hans Juergen; Kniese, Wilhelm; Kummer, Rudolf; Alwani, Ziad; Rauch, Konrad; Strohmeyer, Max  
 PATENT ASSIGNEE(S): Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG  
 SOURCE: Ger. Offen., 9 pp.  
 CODEN: GWXXBX  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: German  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 2056342	A	19720525	DE 1970-2056342	19701117 <--
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1970-2056342	19701117

AB Nonanal (I), useful for the manuf. of plasticizers, was prepd. by oxo synthesis from octene, CO, and H at increased temp. and pressure in the presence of Co catalysts and N-methylpyrrolidinone (II) as accelerator, both of which were recycled. Thus, 4 m3 1:1 CO-H, 7.6l. octene, and 480 ml catalyst soln. from recycled catalyst soln. contg. ~320 ml H2O, 160 g II, and 1.3% Co as acetate/hr were passed into the reactor at 130° and 280 atm gage. Subsequently, the reaction mixt. was passed into a tube at 110° and 6 atm gage with ~1 min residence time, from which 6.7 kg org. product/hr was obtained to give 73% main fraction consisting of 97% C9-aldehyde contg. 69% I.

L1 ANSWER 2 OF 2 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

Full Text

ACCESSION NUMBER: 1972-36189T [23] WPIX  
 TITLE: Aldehydes prodn by oxo synthesis - using recycling of cobalt catalyst and accelerator.  
 DERWENT CLASS: E17  
 PATENT ASSIGNEE(S): (BADI) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG  
 COUNTRY COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
DE 2056342	A		(197223)*		<--

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1970-2056342 19701117

AN 1972-36189T [23] WPIX

AB DE 2056342 A UPAB: 19930831

Aldehydes are prepd. by the oxo-synthesis by reaction of olefins with CO and H2 at elevated temp. and press. in the presence of cobalt carbonyl complexes and N-methyl pyrrolidone. The N-methyl pyrrolidone-contg. reaction mixt. is treated at 110 - 180 degrees C immediately after prodn. with an aqs. soln. of lower fatty acids and O2 contg-gases. The aq. fatty acid, cobalt and N-methyl pyrrolidone contg. soln. is sepd. and recycled. The aldehydes are used for making plasticizers for high polymers.

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 27/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 7/03

Behördeneigentum

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2056 342

Aktenzeichen: P 20 56 342.2

Anmeldetag: 17. November 1970

Offenlegungstag: 25. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Nienburg, Hans, Juergen, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Kniese, Wilhelm, Dr., 6703 Limburgerhof; Kummer, Rudolf, Dr.,  
6710 Frankenthal; Alwani, Ziad, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Rauch, Konrad, Dr.; Strohmeyer, Max, Dr.; 6703 Limburgerhof

DT 2056 342

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden nach der Oxo-Synthese durch Umsetzen von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Kobaltcarbonylkomplexen sowie N-Methylpyrrolidon.

Ein allgemein in die Technik eingeführtes Verfahren zur Herstellung von Aldehyden ist die Oxo-Synthese, bei der Olefine mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltcarbonylverbindungen als Katalysator umgesetzt werden. Bei dem Verfahren entstehen jedoch neben den wertvolleren Aldehyden durch Nebenreaktion auch die entsprechenden Alkohole bis zu einem gewissen Grad, was weniger erwünscht ist. Darüber hinaus kann die Oxo-Reaktion nur durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration beschleunigt werden, wobei jedoch erhöhte Anteile an hochsiedenden Verbindungen entstehen. Es ist zwar aus der US-Patentschrift 2 820 059 bekannt, daß man die Oxo-Reaktion durch Zusatz von Stickstoff enthaltenden Basen, die eine Ionisationskonstante von weniger als  $10^{-8}$  haben, beschleunigen kann. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die als Katalysator verwendeten Metalle entweder als Carbonylverbindungen, die vorher hergestellt werden müssen, oder als feste Salze eingebracht werden, was beides technisch sehr aufwendig ist. Darüber hinaus wird kein Hinweis gegeben, wie das N-Methylpyrrolidon auf einfache Weise technisch einwandfrei wiedergewonnen und zurückgeführt werden kann.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, die Oxo-Synthese unter Mitverwendung von Beschleunigern so zu gestalten, daß Kobalt als wäßrige Lösung eines fettsauren Salzes verwendet werden kann und zugleich der mitverwendete Beschleuniger auf einfache Weise wiedergewonnen und der Reaktion zugeführt werden kann.

2056342

Es wurde gefunden, daß man Aldehyde nach der Oxo-Synthese durch Umsetzen von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Kobaltcarbonylkomplexen sowie N-Methylpyrrolidon vorteilhafter erhält, wenn man das N-Methylpyrrolidon enthaltende Oxo-Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 110 bis 180°C unmittelbar nach der Erzeugung mit wäßrigen Lösungen von niederen Fettsäuren und molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen behandelt und anschließend die wäßrige fettsaure Kobalt und N-Methylpyrrolidon enthaltende Lösung abtrennt und wieder der Oxo-Reaktion zuführt.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß ein erhöhter Anteil an Aldehyden bei der Oxo-Synthese erzielt wird. Ferner hat das neue Verfahren den Vorteil, daß sowohl der Kobaltkatalysator als auch das N-Methylpyrrolidon auf einfache Weise wiedergewonnen und der Oxo-Reaktion zugeführt werden.

Das neue Verfahren ist insofern bemerkenswert als zu erwarten war, daß N-Methylpyrrolidon unter den Bedingungen der Oxo-Synthese in Gegenwart von Wasser und auch bei der Behandlung mit wäßrigen Lösungen fettsaurer Salze bei Temperaturen von 110 bis 180°C hydrolysiert.

Bevorzugt werden Olefine mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen verwendet, insbesondere geradkettige Olefine mit der genannten Kohlenstoffzahl. Besondere technische Bedeutung haben geradkettige  $\alpha$ -Olefine erlangt. Besondere technische Bedeutung haben Propylen und Olefinschnitte erlangt. Geeignete Olefine sind beispielsweise Äthylen, Propylen, Hexen-1, Octen-1, Decen-1, Dodecen-1, sowie Olefine, die durch Tremirisation von Propylen oder Dimerisation von Butylen erhalten wurden.

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden im allgemeinen in einem Volumenverhältnis von 1 : 0,5 bis 0,5 : 1, insbesondere in einem Verhältnis von 1 : 0,8 bis 0,8 : 1 verwendet.

Es ist möglich, die Olefine in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf das Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff,

209822/1030

- 3 -

BAD ORIGINAL

anzuwenden. Vorteilhaft verwendet man jedoch das genannte Gasgemisch im Überschuß, zum Beispiel bis zu 500 %.

Die Umsetzung führt man mit Vorteil bei Temperaturen von 100 bis 180°C durch. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn man Temperaturen von 110 bis 140°C anwendet. Vorzugsweise führt man die Umsetzung unter Drücken von 200 bis 400 atü, insbesondere bei Drücken von 250 bis 300 atü durch.

Es ist möglich, die Umsetzung ohne zusätzliche Verwendung von Lösungsmitteln durchzuführen. Die verwendeten Olefine dienen in diesem Fall als Lösungsmittel. In der Technik verwendet man zweckmäßig die als Reaktionsprodukte anfallenden Stoffe als Lösungsmittel.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Kobaltcarbonylkomplexen durchgeführt. Vorteilhaft verwendet man die Carbonylkomplexe in Mengen von 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, berechnet als Metall und bezogen auf die eingesetzten Olefine. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn man 0,2 bis 1 Gewichtsprozent Kobaltcarbonylkomplexe, berechnet als Metall, verwendet.

Die Oxo-Synthese wird in Gegenwart von N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Vorteilhaft verwendet man 5 bis 40 Molprozent N-Methylpyrrolidon, bezogen auf 1 Gramm-Atom Kobalt. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn man 20 bis 40 Gewichtsprozent N-Methylpyrrolidon mitverwendet.

Das erhaltene Oxo-Reaktionsgemisch enthält im allgemeinen 0,02 bis 0,5 Gewichtsprozent Kobalt, 85 bis 92 Gewichtsprozent Aldehyde, 2 bis 10 Gewichtsprozent Alkohole und bis zu 6 Gewichtsprozent höher siedende Bestandteile sowie N-Methylpyrrolidon, wobei der Gehalt an gelösten nicht umgesetzten Olefinen Kohlenmonoxid und Wasserstoff nicht mit berücksichtigt ist. Das Reaktionsgemisch verläßt den Reaktor im allgemeinen mit einer Temperatur von 110 bis 180°C und einem Druck von 250 bis 280 atü. Man entspannt vorteilhaft auf einen Druck, bei dem der Aldehyd noch weitgehend in der flüssigen Phase vorliegt. Im Falle der Synthese von Butyraldehyd aus Propylen beispiels-

weise auf 5 bis 50 atü, insbesondere 10 bis 40 atü. Das Oxo-Reaktionsgemisch wird mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, insbesondere Luft, bei einer Temperatur von 110 bis 180°C, insbesondere 130 bis 160°C, behandelt. Die Menge an molekularem Sauerstoff soll mindestens 2 Oxydationsäquivalenten je Mol vorhandener Kobaltverbindung entsprechen, die im allgemeinen ausreichend ist, um eine vollständige Oxydation des Kobalts zu erzielen. Selbstverständlich kann auch ein größerer Überschuß verwendet werden, beispielsweise die 3- bis 4-fache stöchiometrische Menge. Die Behandlung wird in Gegenwart von wäßrigen Lösungen von Fettsäuren, zum Beispiel Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, insbesondere Essigsäure, durchgeführt. Man verwendet die Säure in einer Menge, die mindestens ausreichend ist, um das gesamte Kobalt in das entsprechende Kobaltsalz zu überführen.

Vorteilhaft wendet man die 0,1- bis 10-fache, insbesondere die 0,2- bis 1-fache Gewichtsmenge an Wasser, bezogen auf das Oxo-Reaktionsgemisch, an. Zweckmäßig hält man die Wassermenge so groß, daß bei der Behandlung und bei dem nachfolgenden Rückdosieren der nach der Behandlung resultierenden wäßrigen Lösung in die Reaktionszone die Kobaltsalze gelöst bleiben und nicht auskristallisieren. Da gleichzeitig diese als Katalysator verwendbare Lösung nicht zu sehr verdünnt sein soll, andererseits für die Behandlung eine beträchtliche Wassermenge erforderlich ist, führt man zweckmäßig die wäßrige Kobalt enthaltende sowie N-Methylpyrrolidon enthaltende Lösung im Kreis, um eine höhere Konzentration zu erzielen, während nur ein kleinerer Teilstrom, der zum Beispiel 0,5 bis 3,0 Gewichtsprozent Kobalt als fettsaures Salz und 5 bis 40 Gewichtsprozent N-Methylpyrrolidon enthält, in die Reaktionszone als Katalysatorlösung zugeführt wird.

Die oben beschriebene Behandlung erfolgt unmittelbar nach der Erzeugung des Oxo-Reaktionsgemisches und erfordert im allgemeinen nicht mehr als eine Minute. Je nach dem Grad der Durchmischung ist sie bereits nach wenigen Sekunden beendet, in Abhängigkeit vom Grad der Durchmischung der Reaktionskomponenten.

Wie bereits erwähnt, wird die erhaltene fettsaures Kobalt und N-Methylpyrrolidon enthaltende wäßrige Lösung wieder der Oxo-Reaktion als Katalysatorlösung zugeführt. Es versteht sich, daß bei der erstmaligen Inbetriebnahme eine gesondert hergestellte wäßrige Lösung aus fettsaurem Kobalt und N-Methylpyrrolidon der Oxo-Reaktion als Katalysatorlösung zugeführt wird.

Das Verfahren nach der Erfindung führt man beispielsweise aus, indem man in ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von unten im angegebenen Verhältnis Olefine, ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff und eine wäßrige Lösung, die fettsaures Kobalt sowie N-Methylpyrrolidon in der angegebenen Menge zuführt und unter den angegebenen Druck- und Temperaturbedingungen die Umsetzung durchführt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Entspannen auf die genannten Drücke in Gegenwart von wäßrigen Lösungen von Fettsäuren sowie molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen bei den angegebenen Temperaturen unmittelbar nach der Erzeugung des Oxo-Reaktionsgemisches behandelt, anschließend die resultierende wäßrige Lösung abgetrennt, wobei vorzugsweise der größte Teil der wäßrigen Lösung im Kreis geführt wird und nur ein Teil der resultierenden wäßrigen Lösung wieder der Oxo-Reaktion zugeführt wird. Aus der organischen Phase wird der erzeugte Aldehyd nach bekannten Methoden, zum Beispiel Destillation, isoliert.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Aldehyde werden zur Erzeugung von Weichmachern für Hochpolymere verwendet.

Das Verfahren nach der Erfindung sei anhand folgenden Beispiels veranschaulicht.

#### Beispiel

In ein Hochdruckrohr 1 (vgl. Zeichnung), in dem ein Umlaufrohr 2 und darunter ein Impulsaustauschrohr 3 angeordnet ist, wird über eine Zweistoffdüse durch deren Ringspalt 4 stündlich  $4 \text{ Nm}^3$  Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumenverhältnis von 1 : 1

und durch deren Zentralrohr 5 stündlich 7,6 l Octen-1 und 480 ml aus der oxydativen Entkobaltung stammenden Katalysatorlösung, die etwa 320 ml Wasser, 160 g N-Methylpyrrolidon und 1,3 Gewichtsprozent Kobalt als Acetat enthält, zudosiert. Im Hochdruckrohr wird ein Druck von 280 atü und eine Temperatur von 130°C eingehalten. Über die Leitung 6 und die Pumpe 7 wird durch das Zentralrohr 5 zusätzlich stündlich 40 l Reaktionsmedium im Kreis geführt. Über die Leitung 8 wird das Reaktionsgemisch mit ca. 0,05 Gewichtsprozent Kobalt abgeleitet und über das Ventil 9 in einen rohrförmigen Behandlungsraum 10 von ca. 0,45 l Inhalt bis auf 6 atü entspannt. Stündlich werden dem Behandlungsraum über die Leitung 11 50 Nl Luft und über die Leitung 12 und die Pumpe 15 ca. 8 l einer im Kreis geführten aus der oxydativen Entkobaltung stammenden wäßrigen Lösung, die etwa 1,3 Gewichtsprozent Kobalt und etwa 35 Gewichtsprozent N-Methylpyrrolidon gelöst enthält, zugeführt. Über die Leitung 13 werden 450 ml Waschwasser aus der Nachwäsche der organischen Phase zugeführt. Über die Leitung 12 werden auch geringe Verluste an Kobalt und an N-Methylpyrrolidon ergänzt. Die Temperatur in dem Behandlungsraum 10 beträgt 110°C, die Verweilzeit ca. 1 Minute. Das Behandlungsgemisch wird anschließend über die Leitung 14 in ein Trenngefäß 16 geführt, aus dem über das Ventil 17 Abgas, über Ventil 18 die organische Phase und über die Leitung 19 die wäßrige Phase entnommen werden. Die wäßrige Phase wird teilweise (ca. 8 l pro Stunde) über die Leitung 12, die Pumpe 15 in den Behandlungsraum 10 und teilweise ca. 480 ml pro Stunde mit Hilfe der Pumpe 20 dem Zentraldosierungsrohr 5 zugeführt. Man erhält stündlich 6,7 kg organischen Austrag, der noch 0,7 Gewichtsprozent N-Methylpyrrolidon erhält, das durch eine nicht gezeigte Gegenstromwäsche behandelt wird. Das Erzeugnis hat folgendes Siedeverhalten:

Vorlauf: Kp<sub>10</sub> bis 40°C 18,8 %  
Hauptlauf: Kp<sub>10</sub> 68 bis 72°C 73 %

Die Hauptfraktion besteht zu 97 % aus C<sub>9</sub>-Aldehyden, der Anteil an Nonanal-1, bezogen auf den Gesamtaldehyd, beträgt 69 %.



Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden nach der Oxo-Synthese durch Umsetzen von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Kobaltcarbonylkomplexen sowie N-Methylpyrrolidon, dadurch gekennzeichnet, daß man das N-Methylpyrrolidon enthaltende Oxo-Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 110 bis 180°C unmittelbar nach der Erzeugung mit einer wäßrigen Lösung von niederen Fettsäuren und molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen behandelt, die erhaltene wäßrige fettsaures Kobalt und N-Methylpyrrolidon enthaltende Lösung abtrennt und wieder der Oxo-Reaktion zuführt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Zeichn.

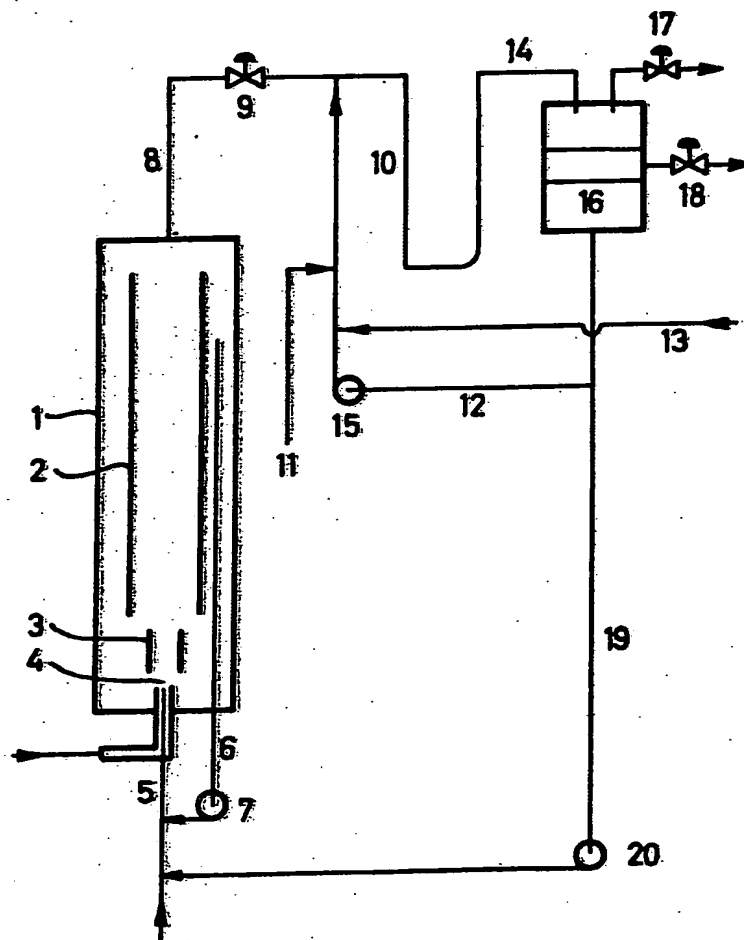
Bu

Leerseite

12 o 7-03 AT: 17.11.1970 OT: 25.05.1972

2056342

- 9 -



400/70

209822/1030

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**